

(51)

Int. CL.:

C 09 d, 11/10

BEST AVAILABLE COPY

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

(52)

Deutsche Kl.: 22 g, 11/10

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

Offenlegungsschrift 2 343 589

Aktenzeichen: P 23 43 589.4

Anmeldetag: 29. August 1973

Offenlegungstag: 7. März 1974

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum:

29. August 1972

17. August 1973

(33)

Land:

Schweiz

(31)

Aktenzeichen:

12738-72

11872-73

(54)

Bezeichnung:

Farbe zum Markieren oder Bedrucken von Glaswaren, insbesondere Glasampullen

(61)

Zusatz zu:

—

(62)

Ausscheidung aus:

—

(71)

Anmelder:

Dr. Finckh & Co. AG, Schweizerhalle (Schweiz)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Müller-Bore, W., Dr.; Manitz, G., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.;
 Deufel, P., Dipl.-Chem. Dipl.-Wirtsch.-Ing. Dr.;
 Finsterwald, M., Dipl.-Ing.; Grämkow, W., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte,
 3300 Braunschweig u. 8000 München u. 7000 Stuttgart

(72)

Als Erfinder benannt:

Krieg, Bruno; Schneider, Max; Pratteln (Schweiz)

F 1110

Fall 1

29. Aug. 1973

2343589

PATENTANWÄLTE
DR. MÖLLER-BORÉ · DR. MANITZ · DR. DEUFEL
DIPL.-ING. FINSTERWALD · DIPL.-ING. GRAMKOW
MÜNCHEN 22 · ROBERT-KOCH-STRASSE 1
TELEFON 29 36 45

Dr. Finckh & Co. AG, Schweizerhalle

Farbe zum Markieren oder Bedrucken von Glaswaren, insbesondere Glasampullen

Neuerdings verwendet man zum Identifizieren von Ampullen während der Verarbeitung nicht mehr Etiketten, sondern Farben. Es ist daher möglich, die Etiketten erst ganz zum Schluss bei der Verpackung aufzukleben.

Die zum Markieren der Ampullen verwendeten Farben müssen hohen Anforderungen genügen. Sie dürfen einerseits auf der Färbereinrichtung nicht eintrocknen, müssen aber andererseits nach dem Auftragen auf die Ampullen in

13.8.73/Dr.PB/z

409810/1109

einigen Sekunden antrocknen, so dass sie wischfest sind, und nach einigen Minuten schon so beständig sein, dass man sie auskochen, sterilisieren, mit Chemikalien behandeln usw. kann. Nach Ablauf einer gewissen Zeit oder nach den oben genannten Behandlungen müssen die Farben auch gegen bei der Weiterverarbeitung auftretende mechanische Beanspruchungen beständig sein.

Bei der Verarbeitung werden die Markierungen visuell oder vorzugsweise elektronisch gelesen. Die Farben dürfen sich daher unter dem Einfluss der oben erwähnten und anderer Behandlungen nicht so stark verändern, dass das visuelle und elektronische Lesen der Codierung unmöglich wird. Es besteht vor allem beim elektronischen Lesen nur ein sehr enger Toleranzbereich für etwaige Änderungen des Farbtons.

Das Aufbringen der Farbe und die Weiterbehandlung können z.B. wie folgt ausgeführt werden:

Die Farbe wird mit einer solchen Viskosität in einen Farbbecher, eine Patrone oder ein Farbwerk für Buchdruck oder indirekten Buchdruck gegeben, dass sie nicht ausfließt, jedoch so nachfließt, dass sie den Färbering bzw. den Druckstock konstant einfärbt. Diese Viskositäten liegen erfahrungsgemäss zwischen 60 und 100cP für die Ringmarkierung und ca. 410 bis 460 Poisen für das Buchdruck- oder indirekte Buchdruckverfahren. Die Viskosität ist in jedem Fall von der Färbeeinrichtung und von der Markier- bzw. Druckgeschwindigkeit abhängig.

Eine Viskositätskonstanz kann jeder Verbraucher durch Verdünnen mit den geeigneten Verdünnungsmitteln erreichen. Die Markierung besteht im allgemeinen aus einem Farbring und der Druck aus irgend/einem Druckbild (z.B. Text statt Etikette), welche die runden Gefässe (bis 360) umschliessen können. Druck- und Strichmarkierungen auf flachen Gefässen sind durchaus möglich, sind aber vom Vorhandensein entsprechender Druck- bzw. Markier- und Verpackungsanlagen abhängig. Die Trocknung kann erfolgen durch Warmluft, Infrarotstrahlung, Ultraschall oder andere, ähnliche Systeme mit genügender Trocknungsenergie.

Bereits fünf Minuten nach Passieren der Trocknungszone kann die Weiterverarbeitung erfolgen. Diese Weiterverarbeitung kann im einfachsten Falle ein direktes Verpacken sein, ohne dass dabei die Markierung mechanisch belastet wird. Die Glaswaren können auch zur Sterilisation in einen Dampfautoklaven bei 120 °C während einer Stunde gereinigt werden.

Ein weiterer Verarbeitungsprozess ist die Dichtigkeitsprüfung der Glaswaren. Dazu werden die Gläser in ein Chemikalienbad getaucht oder damit besprüht. In diesen Bädern wird meistens bei einem Druck von einigen Atmosphären und einer Temperatur bis zu 100 °C gearbeitet. Sie haben den Zweck, feinste Haarrisse im Glas festzustellen. Solche Bäder sind z.B. unter dem Namen "Blaubad" bekannt, da die verwendeten Lösungen blaue Farbstoffe enthalten. Einige Farbstoffe für diesen Zweck sind bekannt, so z.B. Kitonechtblau (Ciba-Geigy), Lebensmittelblau (Höchst), Benzaminblau (Bayer) und viele andere ähnliche Produkte. Die meisten

409810/1109

Blaubadzusammensetzungen sind Betriebsgeheimnisse der Verwender und sind an die spezifischen Füllgüter angepasst. Statt der beschriebenen Blaubäder sind auch andere Chemikalienbäder verwendbar, die im ultravioletten Licht reflektieren. Auch diese Chemikalien, wie z.B. Fluorescein oder ähnliche Produkte, dürfen die Markierungen nicht anfärben. Alle diese Behandlungen dürfen vor allem das anschliessende Lesen der Codierung nicht beeinflussen.

Die Lesung kann generell von Auge vorgenommen werden, wobei einfach die verschiedenen Farben unterschieden werden. Dazu kann ein ganzes Spektrum von Farben, die noch von Auge ohne Schwierigkeiten unterschieden werden können, verwendet werden.

Die rationellere und wahrscheinlich sicherere Methode ist jedoch die elektronische Lesung. Die Farben sind z.B. so eingestellt, dass die dazu verwendeten Lesegeräte eindeutig und ohne Fehler folgende Farbtöne unterscheiden können:

Magenta - Rot - Gelb - Grün - Türkis - Blau

Mit diesen Druck- und Markierungsmöglichkeiten sind bei gleichbleibender Gefässgrösse über 50'000 Codierungen denkbar. Selbstverständlich können die Farbtöne auch nach anderen physikalischen Daten festgelegt werden.

Glasfarben sind grundsätzlich aus Bindemitteln aufgebaut, die eine gewisse Adhäsion zu Glas aufweisen. In der Regel werden solche Farben bei Temperaturen bis über 300 °C eingebrannt. Die hier beschriebenen Druck- und Markierungsfarben können hingegen bei relativ niedriger Temperatur und in kürzester Zeit getrocknet werden. Die Farbe trocknet so schnell, dass eine Kapazität von bis zu 15'000 Einheiten pro Stunde erreicht werden kann, wenn die Trockenzone eine Trockenzeit von mindestens fünf Sekunden zulässt. Ein spezielles Einbrennen über 300 °C ist bei diesen Farben auf keinen Fall nötig. Es genügen Trocknungsenergien, die etwa 200 bis 250 °C während 5 Sekunden entsprechen. Die so aufgetragenen Farben widerstehen trotzdem verschiedenen Belastungen, die bei den oben beschriebenen Nachfolgeprozessen entstehen.

Es wurden Zweikomponentenfarben und Einkomponentenfarben entwickelt.

Für die Zweikomponentenfarben werden zwei Bindemittel verwendet, die unter Vernetzung miteinander reagieren. Für die Farbkomponente verwendet man Epoxidharze mit folgenden Eigenschaften:

Epoxid-Äquivalentgewicht	450 - 525
Epoxidwert	ca. 0,2
Viskosität bei 25 °C in 40%iger Lösung (für das Markieren)	100 - 200 cP
Viskosität bei 25 °C in 80%iger Lösung (für das Bedrucken)	480 - 520 Poisen
Dichte bei 25 °C (40%ig und 80%ig)	1,1 - 1,3

Lösungsmittelverträglichkeit mit Aromaten enthaltenden Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Estern, Glykolen, Glykolsäureestern und Ketonen.

Richtrezepte für die Farbkomponente (für die Ringmarkierung)

<u>Weiss</u>		<u>Schwarz</u>	
500	Epoxidharz	300	Epoxidharz
500	Lösungsmittelgemisch	400	Lösungsmittelgemisch
500	Weisses Pigment	300	Russ mit Blau geschönt
<u>Gelb</u>		<u>Braun</u>	
300	Epoxydharz	300	Epoxydharz
500	Lösungsmittelgemisch	400	Lösungsmittelgemisch
200	Gelbes und weisses Pigment	300	Braunes Pigment

Richtrezepte für die Farbkomponente (für den Buchdruck oder indirekten Buchdruck)

<u>Weiss</u>		<u>Schwarz</u>	
420	Epoxidharz	450	Epoxidharz
400	Weiss-Pigment	350	Russ mit Blau geschönt
180	Lösungsmittelgemisch	200	Lösungsmittelgemisch
<u>Gelb</u>		<u>Braun</u>	
450	Epoxidharz	480	Epoxidharz
400	Gelbes und weisses Pigment	380	Braunes Pigmentgemisch
150	Lösungsmittelgemisch	140	Lösungsmittelgemisch

Als Lösungsmittel verwendet man Gemische von Alkoholen, Estern und Kohlenwasserstoff-Fraktionen, deren Komponenten Verdunstungszahlen von 30 bis 450 (Aether = 1) haben. Man verwendet handelsübliche Pigmente mit guter Chemikalienbeständigkeit und maximaler Lichtechtheit. Die für eine gute Lesung benötigte Farbdeckung wird durch Zugabe von Titandioxid erreicht. Die Farben werden auf einem Dreiwalzwerk hergestellt.

Für die Härterkomponente verwendet man Polyamidharze mit folgenden Eigenschaften:

Polyamidtyp	Polyaminoamide
Amingehalt (mol/kg)	ca. 1,5
H-aktiv-Aequivalentgewicht	100 - 500
Viskosität bei 25 °C in 50%iger Lösung	ca. 3000 cP
Lösungsmittelverträglichkeit ähnlich wie bei den Epoxydharzen.	

Bei verschiedenen Mischungsverhältnissen von Epoxydharz und Polyamidharz ergeben sich folgende Eigenschaften der Farben:

- 1:1 : höchste Flexibilität mit geringster Beständigkeit.
- 2:1 : gute Flexibilität mit mittleren Beständigkeit.
- 3:1 : geringe Flexibilität mit höchster Beständigkeit gegen Chemikalien und Wasser

Die Reaktionszeit der beiden Komponenten ist temperaturabhängig. Das Mischungsverhältnis beeinflusst ebenfalls die Reaktionszeit. Bei dem üblichen Mischungsverhältnis von Farbkomponente und Härterkomponente (3:1) ergeben sich folgende Topfzeiten und Reaktionszeiten:

Topfzeiten: bei -30 °C ca. 30 Tage oder mehr
(Stabilisierung der Reaktion)

bei -15 °C ca. 7 Tage

bei 0 °C ca. 3 Tage

bei 10 °C ca. 2 Tage

bei 20 °C ca. 1 Tag

Reaktionszeit
der Farbschicht: bei 20 °C ca. 5 - 10 Stunden je nach
Schichtdicke

bei 100 °C ca. 2 - 5 Minuten je nach
Schichtdicke

bei 250 °C ca. 20 - 40 ~~Minuten~~ ^{Sekunden} je nach
Schichtdicke

bei 350 °C ca. 10 - 30 Sekunden je nach
Schichtdicke

Die Trocknungsreaktion erfolgt in der Praxis in drei Schritten:

- 1) Die Antrocknung bewirkt eine genügende Wischfestigkeit der Markierung und vollzieht sich in einem Bruchteil der angegebenen Reaktionszeit.
- 2) Die Durchtrocknung hat dann stattgefunden, wenn alle Lösungsmittel aus der Farbe ausgetreten sind.
- 3) Die Vernetzung, die dem System die optimale chemische und mechanische Resistenz verleiht, kann sich über eine Dauer von mehreren Stunden erstrecken.

Eine Farbe mit den besten Viskositäts- und Trocknungseigenschaften erhält man im allgemeinen, wenn man Farbkomponente, Härterkomponente und Lösungsmittel (Verdünner) im Verhältnis 3:1:2 mischt.

Für die Einkomponentenfarben verwendet man nur ein Bindemittel. Es eignen sich Polyesterharze mit folgenden Eigenschaften:

Polyestertypen

modifizierte, thermo-
härtende, lineare,
lösliche Typen

Säurezahl

5 - 10

Viskosität bei 20 °C

in 60%iger Lösung
(für Ringmarkierungsfarben)

800 - 1200 cP

in 90%iger Lösung
(für Buchdruckfarben)

550 - 590 Poisen

Erweichungspunkt

60 - 70 °C

Dichte bei 20 °C
(60%ig und 90%ig)

1,2 - 1,3

Lösungsmittelverträglichkeit mit Glykolen, Estern,
Ketonen, höheren Alkoholen.

Harzverträglichkeit mit Melamin-, Harnstoff-, Epoxyd-
harzen, Nitrocellulose und Alkydharztypen mittel- und
langölig.

Gewisse Harzzusätze bringen gute thermische und che-
mische Eigenschaften.

Die Selbstvernetzung beginnt bei 100 °C und ist bei 150 °C
optimal.

Richtrezepte für die RingmarkierungBlauRot

300 Polyesterharz

100 Polyesterharz

200 Pigmentgemisch
Blau/Weiss100 Pigmentgemisch
Rot/Weiss

500 Lösungsmittelgemisch

300 Lösungsmittelgemisch

50%iger Lösung von ca. 3000 cP.

ab) für den Buchdruck oder indirekten Buchdruck weist die Zweikomponentenfarbe auf: 1) als Farbkomponente ein Gemisch aus einem Epoxidharz, das ein Epoxid-Äquivalentgewicht von 450 bis 525, einen Epoxidwert von ca. 0,2, eine Viskosität bei 25°C in 80%iger Lösung von 48000 bis 52000 cP und eine Dichte bei 25°C von 1,1 bis 1,3 hat, einem Lösungsmittelgemisch, dessen Komponenten Verdunstungszahlen von 30 bis 450 (Äther = 1) haben, und mindestens einem Pigment und 2) als Härterkomponente ein Polyaminoamidharz mit einem Amingehalt von ca. 1,5 mol/kg, einem H-aktiv-Äquivalentgewicht von 100 bis 500 und einer Viskosität bei 25°C in 50%iger Lösung von ca. 3000 cP.

b) Einkomponentenfarbe:

ba) für die Ringmarkierung enthält die Einkomponentenfarbe modifizierte, thermohärtende lineare lösliche Polyesterharze, die eine Säurezahl von 5 bis 10, eine Viskosität bei 20°C in 60%iger Lösung von 800 bis 1200 cP, einen Erweichungspunkt von 60 bis 70°C und eine Dichte bei 20°C von 1,2 bis 1,3 haben, als Bindemittel, ferner Pigmente sowie ein Lösungsmittelgemisch, dessen Komponenten Verdunstungszahlen von 50 bis 450 (Äther = 1) haben.

bb) für den Buchdruck oder indirekten Buchdruck enthält die Einkomponentenfarbe modifizierte, thermohärtende, lineare lösliche Polyesterharze, die eine Säurezahl von 5 bis 10, eine Viskosität bei 20°C in 90%iger Lösung von

409810/1109

55000 bis 59000 cP, einen Erweichungspunkt von 60 bis 70°C und eine Dichte bei 20°C von 1,2 bis 1,3 haben, als Bindemittel, ferner Pigmente sowie ein Lösungsmittelgemisch, dessen Komponenten Verdunstungszahlen von 50 bis 450 (Aether = 1) haben.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Farbe zum Markieren oder Bedrucken von Glaswaren, insbesondere Glasampullen, dadurch gekennzeichnet, daß sie bei Ausbildung als Zweikomponentenfarben 1) als Farbkomponente ein Gemisch aus einem Epoxidharz, das ein Epoxid-Aequivalentgewicht von 450 bis 525, einen Epoxidwert von ca. 0,2 und eine Dichte bei 25°C von 1,1 bis 1,3 und bei Bestimmung für die Ringmarkierung eine Viskosität bei 25°C in 40%iger Lösung von 100 bis 200 cP, jedoch bei Bestimmung für den Buchdruck oder indirekten Buchdruck eine Viskosität bei 25°C in 80%iger Lösung von 48000 bis 52000 cP hat, einem Lösungsmittelgemisch, dessen Komponenten Verdunstungszahlen von 30 bis 450 (Aether = 1) haben, und mindestens einem Pigment und 2) als Härterkomponente ein Polyaminoamidharz mit einem Amingehalt von ca. 1,5 mol/kg, einem H-aktiv-Aequivalentgewicht von 100 bis 500 und einer Viskosität bei 25°C in 50%iger Lösung von ca. 3000 aufweist, und daß sie bei Ausbildung als Einkomponentenfarbe modifizierte, thermohärtende, lineare lösliche Polyesterharze, die eine Säurezahl von 5 bis 10, einen Erweichungspunkt von 60 bis 70°C und eine Dichte bei 20°C von 1,2 bis 1,3 und bei Anwendung für die Ringmarkierung eine Viskosität bei 20°C in 60%iger Lösung von 800 bis 1200 cP, jedoch bei Anwendung für den Buchdruck oder indirekten Buchdruck eine Viskosität bei 20°C in 90%iger Lösung von 55000 bis 59000 cP haben als Bindemittel, ferner Pigmente sowie ein Lösungsmittelgemisch, dessen Komponenten Verdunstungszahlen von 50 bis 450 (Aether = 1) haben, enthält.

2. Zweikomponentenfarbe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Lösungsmittelgemisch aus Alkoholen und/oder Estern und/oder Kohlenwasserstofffraktionen enthält.

3. Einkomponentenfarbe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem zur Verbesserung der thermischen und chemischen Eigenschaften andere Harze, insbesondere Melamin-,

Harnstoff- oder Epoxidharze oder Nitrozellulose oder Alkydharze, enthält.

4. Einkomponentenfarbe nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Lösungsmittelgemisch aus Glykolen und/oder Estern enthält.

5. Verwendung der Zweikomponentenfarbe nach Anspruch 1 oder 2 zum Markieren bzw. Bedrucken von Glaswaren, insbesondere Glasampullen, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbkomponente und die Härterkomponente mit zusätzlichem Lösungsmittelgemisch im Verhältnis 3 : 1 : 2 gemischt sind.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.